

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

CFO 14598 US/fu
09/06, 532
Gau: 2873
#5 | Priority
| Paper
| 2-5-01
| R. Stokes

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

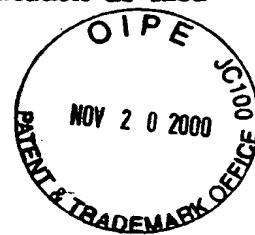
1999年 7月 1日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第187678号

出願人
Applicant(s):

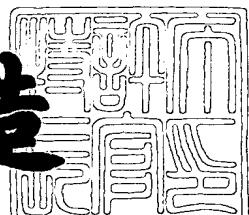
キヤノン株式会社



2000年 7月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057074

【書類名】 特許願

【整理番号】 3972003

【提出日】 平成11年 7月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 26/10

【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学系

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 宇久田 秀雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100086818

【弁理士】

【氏名又は名称】 高梨 幸雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009623

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703877

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学系

【特許請求の範囲】

【請求項1】 d 線の屈折率が 1.45 以下の第1材料と可視域での波長分散を示すアッペ数が 25 以下の第2材料を含む複数材料の混合物であつて d 線の屈折率 (n_d) と可視域での波長分散を示すアッペ数 (ν_d) の関係が、

$$n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

になることを特徴とする光学材料。

【請求項2】 可視域での波長分散を示すアッペ数 (ν_d) が 40 未満であることを特徴とする請求項1の光学材料。

【請求項3】 前記第2材料は粒径が 2~100 nm の微粒子を含むことを特徴とする請求項1または2の光学材料。

【請求項4】 前記第1材料が非晶性フッ素樹脂であることを特徴とする請求項1, 2または3の光学材料。

【請求項5】 前記第2材料としてアッペ数 (ν_d) を 24.4 に調整したチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) を用いることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項の光学材料。

【請求項6】 前記第1材料として非晶性フッ素樹脂、前記第2材料としてアッペ数 (ν_d) を 24.4 に調整したチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) を用い、微粒子とフッ素樹脂の重量比が 45:100~75:100 であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項の光学材料。

【請求項7】 d 線の屈折率 (n_d) と可視域での波長分散を示すアッペ数 (ν_d) の関係が、

$$n_d \leq -0.01 \nu_d + 1.70$$

を満足することを特徴とする光学材料。

【請求項8】 d 線の屈折率が 1.40 以下の第1材料と可視域での波長分散を示すアッペ数が 15 以下の第2材料を含む複数材料の混合物で d 線の屈折率 (n_d) と可視域での波長分散を示すアッペ数 (ν_d) の関係が、

$$n_d \leq -0.01 v_d + 1.70$$

になることを特徴とする光学材料。

【請求項9】 前記可視域での波長分散を示すアッベ数(v_d)が40以下であることを特徴とする請求項7又は8の光学材料。

【請求項10】 前記第2材料が粒径2~100nmの微粒子を含むことを特徴とする請求項7, 8又は9の光学材料。

【請求項11】 前記第1材料が非晶性フッ素樹脂を含むことを特徴とする請求項7から10のいずれか1項の光学材料。

【請求項12】 前記第2材料は酸化チタン(TiO_2)の微粒子を含むことを特徴とする請求項7から11のいずれか1項の光学材料。

【請求項13】 前記第1材料は非晶性フッ素樹脂であり、前記第2材料は酸化チタン(TiO_2)の微粒子を用い、酸化チタンと非晶性フッ素樹脂の混合する重量比が7:100~90:100であることを特徴とする請求項7から12のいずれか1項の光学材料。

【請求項14】 請求項1から13のいずれか1項の光学材料より成ることを特徴とする光学部材。

【請求項15】 請求項14の光学部材を有することを特徴とする光学系。

【請求項16】 請求項1から13のいずれか1項の光学材料を用いたことを特徴とする回折光学素子。

【請求項17】 請求項16の回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

【請求項18】 請求項15又は17の光学系を有することを特徴とする光学機器。

【請求項19】 第1材料の物質の充填率を下げ該第1材料の充填率を下げた隙間に該第1材料とアッベ数が異なる第2材料を埋めこむことにより所望の屈折率とアッベ数を有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学材料及びそれを用いた光学系に関し、例えばレンズ、フィルター、ミラー、屈折光学素子、そして回折光学素子等の光学素子に適用可能な低屈折率で高分散の光学材料やそれを用いたカメラ、双眼鏡、顕微鏡等の光学機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より屈折系のみによって構成される光学系の色収差を補正する方法の1つとして、分散特性の異なる硝材を組み合わせる方法がある。例えば、望遠鏡等の対物レンズでは分散の小さい硝材で正レンズ、分散の大きい硝材で負レンズを構成し、これらを組み合わせて用いることで軸上色収差を補正している。この為、レンズの構成、枚数が制限される場合や使用される硝材が限られている場合等では色収差が十分に補正することはできなかった。

【0003】

このときの色収差を補正する目的で硝材の光学定数の範囲を広げる為に、屈折率とアッペ数を制御し、低屈折率高分散の硝材を得る方法が、例えば特開平6-32631号公報、特開昭61-9262号公報、特公平4-33740号公報等で提案されている。

【0004】

硝材の組み合わせにより色収差を減じる方法に対して、レンズ面やあるいは光学系の一部に回折作用を有する回折格子を設けた回折光学素子を用いて色収差を減じる方法がSPIE Vol.1354 International Lens Design Conference(1990)等の文献により開示されている。

【0005】

これは、光学系中の屈折面と回折面とでは、ある基準波長の光線に対する色収差の出方が逆方向になるという物理現象を利用したものである。

【0006】

さらに、この様な回折光学素子は、その回折格子の周期的構造の周期を変化させることで非球面レンズ的な効果を持たせることができ、収差の低減に大きな効

果がある。

【0007】

ここで、光線の屈折作用において比較すると、レンズ面では1本の光線は屈折後も1本の光線であるのに対し、回折面では1本の光線が回折されると、各次数に光が複数に分かれてしまう。

【0008】

そこで、レンズ系として回折光学素子を用いる場合には、使用波長領域の光束が特定次数（以後「設計次数」とも言う）に集中するように格子構造を決定する必要がある。特定の次数に光が集中している場合では、それ以外の回折光の光線の強度は低いものとなり、強度が0の場合にはその回折光は存在しないものとなる。

【0009】

その為、前記特長を有する為には設計次数の光線の回折効率が十分高いことが必要になる。また、設計次数以外の回折次数を持った光線が存在する場合は、設計次数の光線とは別な所に結像する為、フレア光となる。

【0010】

この回折効率の低下を減少できる構成が特開平9-127321号公報、特開平11-44808号公報に提示されている。これは異なる材質の分散と各格子厚を最適に選ぶことで、広波長範囲で高い回折効率を有する構成となっている。

【0011】

具体的には基盤上に複数の光学材料（層）を積層し、互いに異なる光学材料の境界面の少なくとも1つにレリーフパターン、階段形状、キノフォーム等を形成して成る回折光学素子を開示している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

特開平9-127321号公報、特開平11-44808号公報のいずれの場合も広波長範囲で高い回折効率を有する構成を得る為に、相対的に高屈折率低分散の材料と低屈折率高分散の材料の組み合わせを用いている。具体的には特開平9-127321号公報の場合はBMS81 ($n_d = 1.64$, $\nu_d = 60.1$:

オハラ製)とプラスチック光学材料PC($n_d=1.58, v_d=30.5$:帝人化成)、特開平11-44808号公報の場合はCOO1($n_d=1.5250, v_d=50.8$:大日本インキ製)、プラスチック光学材料PC($n_d=1.58, v_d=30.5$:帝人化成)、BMS81($n_d=1.64, v_d=60.1$:オハラ製)等を用いている。

【0013】

我々がさらに光学性能をあげる為、光学材料として市販、もしくは研究開発されている光学材料を調べたところ図1の様な分布となっていた。

【0014】

特開平9-127321号公報、特開平11-44808号公報に記載の積層回折光学素子の材料も図1の分布内にあてはまる。

【0015】

また、屈折光学系の硝材の光学定数の範囲を広げる目的で、低屈折率高分散をめざし、屈折率とアッペ数を制御したものが、例えば特開平6-32631号公報、特開昭61-9262号公報、特公平4-33740号公報等で提案されている。これらの各公報では、それぞれ制御する屈折率、屈折率分散が($n_d=1.585-1.660, v_d=40.5-32.5$)、($n_d=1.5945-1.6925, v_d=27.3-36.6$)、($n_d=1.55-1.65, v_d=27-35$)となっており、図1の既存の物質の分布内に収まっている。

【0016】

高屈折率低分散に対して、より低屈折率高分散($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$)の領域の材料を組み合わせることにより可視域(400~700nm)全域の回折効率が向上し、また屈折光学系においては色収差の補正が向上すると考えられるが、この低屈折率高分散($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$)の領域としては、2-ethoxy-ethyl methacrylate($n_d=1.483, v_d=32$)しか、見受けられず、これまでほとんど開発されていなかった。

【0017】

本発明の目的は、従来にない低屈折率高分散の光学材料であって、例えば屈折光学系、積層光学素子の高性能化に欠かすことの出来ない光学材料及びそれを用

いた光学系の提供を目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明の光学材料は、

d線の屈折率が1.45以下の第1材料と可視域での波長分散を示すアッペ数が2.5以下の第2材料を含む複数材料の混合物であってd線の屈折率(n_d)と可視域での波長分散を示すアッペ数(ν_d)の関係が、

$$n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$$

になることを特徴としている。

【0019】

請求項2の発明は請求項1の発明において、

可視域での波長分散を示すアッペ数(ν_d)が4.0未満であることを特徴としている。

【0020】

請求項3の発明は請求項1又は2の発明において、

前記第2材料は粒径が2~100nmの微粒子を含むことを特徴としている。

【0021】

請求項4の発明は請求項1, 2又は3の発明において、

前記第1材料が非晶性フッ素樹脂であることを特徴としている。

【0022】

請求項5の発明は請求項1から4のいずれか1項の発明において、

前記第2材料としてアッペ数(ν_d)を24.4に調整したチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子($Si_x-Ti_{(1-x)}O_2$)を用いることを特徴としている。

【0023】

請求項6の発明は請求項1から5のいずれか1項の発明において、

前記第1材料として非晶性フッ素樹脂、前記第2材料としてアッペ数(ν_d)を24.4に調整したチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子($Si_x-Ti_{(1-x)}O_2$)を用い、微粒子とフッ素樹脂の重量比が45:100~75:10

0であることを特徴としている。

【0024】

請求項7の発明の光学材料は、

d線の屈折率(n_d)と可視域での波長分散を示すアッペ数(ν_d)の関係が、

$$n_d \leq -0.01 \nu_d + 1.70$$

を満足することを特徴としている。

【0025】

請求項8の発明の光学材料は、

d線の屈折率が1.40以下の第1材料と可視域での波長分散を示すアッペ数が1.5以下の第2材料を含む複数材料の混合物でd線の屈折率(n_d)と可視域での波長分散を示すアッペ数(ν_d)の関係が、

$$n_d \leq -0.01 \nu_d + 1.70$$

になることを特徴としている。

【0026】

請求項9の発明は請求項7又は8の発明において、

前記可視域での波長分散を示すアッペ数(ν_d)が4.0以下であることを特徴としている。

【0027】

請求項10の発明は請求項7, 8又は9の発明において、

前記第2材料が粒径2~100nmの微粒子を含むことを特徴としている。

【0028】

請求項11の発明は請求項7から10のいずれか1項の発明において、

前記第1材料が非晶性フッ素樹脂を含むことを特徴としている。

【0029】

請求項12の発明は請求項7から11のいずれか1項の発明において、

前記第2材料は酸化チタン(TiO_2)の微粒子を含むことを特徴としている

【0030】

請求項13の発明は請求項7から12のいずれか1項の発明において、

前記第1材料は非晶性フッ素樹脂であり、前記第2材料は酸化チタン(TiO₂)の微粒子を用い、酸化チタンと非晶性フッ素樹脂の混合する重量比が7:100~90:100であることを特徴としている。

【0031】

請求項14の発明の光学部材は請求項1から13のいずれか1項の光学材料より成ることを特徴としている。

【0032】

請求項15の発明の光学系は請求項14の光学部材を有することを特徴としている。

【0033】

請求項16の発明の回折光学素子は請求項1から13のいずれか1項の光学材料を用いたことを特徴としている。

【0034】

請求項17の発明の光学系は請求項16の回折光学素子を有することを特徴としている。

【0035】

請求項18の光学機器は請求項15又は17の光学系を有することを特徴としている。

【0036】

請求項19の発明の光学材料の製造方法は、第1材料の物質の充填率を下げ該第1材料の充填率を下げた隙間に該第1材料とアッペ数が異なる第2材料を埋めこむことにより所望の屈折率とアッペ数を有する光学材料を製造することを特徴としている。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の光学材料の実施形態について説明する。

【0038】

一般に物質は分子や原子によってできている為、原子、分子構造によって振動子特性、密度が決まっている。この為、光学材料のd線(波長587nmの光)

に対する屈折率 n_d と可視域の波長分散を示すアッベ数 ν_d 等の光学定数は図 1 の様な分布となっている。屈折率 n と物質の分極 χ' の関係は式 (1) の様に表せる。

$$n^2 = 1 + \chi' \quad \cdots \text{式 (1)}$$

大きさ $2 \sim 100 \text{ nm}$ の微粒子を仮定すると微粒子内部の分極特性はバルク的な特性を示す。しかし、波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の可視波長域の光への分極特性は図 2 の様な物質の充填率を減らした構造物を考えた場合、光学的に不均一性を無視できるレベルの大きさである。従って、図 2 の様な構造では式 (2) の D_{rude} 理論に近い光学特性を示す。

$$n^2 = 1 + \chi_1 = 1 + T (n_1^2 - 1) \quad \cdots \text{式 (2)}$$

$(0 \leq T \leq 1)$ n_1 : バルクの屈折率

図 3 は物質の充填率を変えたときの屈折率 n_d とアッベ数 ν_d の関係を示す説明図である。図 3 に示すように曲線 S1, S2, S3 に示すように屈折率 n 、屈折率 n_d 、分散 ν_d は見かけの密度を変化させても屈折率は変化するがアッベ数はほとんど変化しない。従って図 2 の構造にて屈折率を低下させれば、 $(n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70, \nu_d \leq 40, \text{ 及び } n_d \leq -0.01 \nu_d + 1.70, \nu_d \leq 40)$ の領域の物質を作ることはできる。

【0039】

レンズ面への薄膜蒸着等による反射防止膜を形成する際、成膜の条件によっては膜の充填率が下がり、図 2 の様な構造となり、波長分散の大きな（アッベ数 ν_d の小さい）材料の屈折率がある程度低下する。

【0040】

しかし、物質の充填率を極端に低くした場合、真空中から通常の大気中にさらすと、多孔質である為に空気や水の分子が吸着してしまい、屈折率の低下を妨げるばかりかアッベ数を大きくしてしまう傾向にある。また、非常にもろい物質となる。

【0041】

そこで図 4 の様に、まず波長分散の大きな物質（高分散物質）の充填率を下げ、隙間を屈折率の低い低屈折率物質で埋めてしまい、これによって低屈折率でア

ッペ数の小さな材料を実現している。

【0042】

高屈折率で屈折率の波長分散の大きな材料として $(n_d, \nu_d) = (2.74, 11.1), (3.31, 8.40)$ 、低屈折率で波長分散の小さな物質として $(n_d, \nu_d) = (1.29, 87.4), (1.34, 73.0), (1.43, 57.5)$ を仮定し、式(1)にて分極率を求め、式(3)

$$\begin{aligned} n^2 &= 1 + T \chi_1 + (1 - T) \chi_2 \\ &= 1 + T (n_1^2 - 1) + (1 - T) (n_2^2 - 1) \cdots \text{式(3)} \end{aligned}$$

$(0 \leq T \leq 1)$ $n \chi$: それぞれのバルクの屈折率

に入れ、それを混合した場合の屈折率とアッペ数を計算した。

【0043】

その結果、図5に示す様になり、低屈折率物質 ($n_d \leq 1.45$) と屈折率の波長分散の大きな材料 ($\nu_d \leq 25$) を混合することにより、 $(n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70, \nu_d \leq 40)$ の領域の光学材料を実現している。

【0044】

この際、同じ割合であってもより低屈折率物質と混合した場合、屈折率分散があまり変わらず、低屈折率へシフトし、より高分散な材料に混ぜた場合は屈折率はあまり変化せず、屈折率分散が大きくなる傾向にある。

【0045】

屈折率の波長分散の大きな物質と低屈折率物質の混合は光の波長よりも小さく散乱にほとんど寄与しないサイズ (100 nm以下のユニット) であればどんな方法でもよい。

【0046】

具体的には図6に示すように屈折率高分散材料の微粒子の場合は、

・通常の場合

有機ポリマーを主鎖とするなら、

・ゲスト-ホスト型

・主鎖型

・側鎖型

が考えられる。

【0047】

また、真空蒸着による膜形成なら屈折率の波長分散の大きな物質と低屈折率物質の2次元蒸着のほか、それぞれの物質を数nm単位で積層して等価膜等を作成する形態も適用できる。

【0048】

ただ、分極率の高分散を示すユニットが2nm以下となり、分子レベルになるにしたがい、高分散ユニットの環境がバルクの状態からかけ離れる為、Drude理論よりも局所電界を考慮したLorentz-Lorenz理論（式（4））に従う傾向にある。この場合は同じ割合で混合をした場合、式（3）に比べ屈折率が低分散になる傾向にある。

【0049】

【数1】

$$n^2 = \frac{\frac{C_1 n_1^2}{\rho_1 (n_1^2 + 2)} + \frac{C_2 n_2^2}{\rho_2 (n_2^2 + 2)}}{\frac{C_1}{\rho_1 (n_1^2 + 2)} + \frac{C_2}{\rho_2 (n_2^2 + 2)}} \cdots \text{式 (4)}$$

C_x ：重量濃度、 n_x ：それぞれのバルクの屈折率、

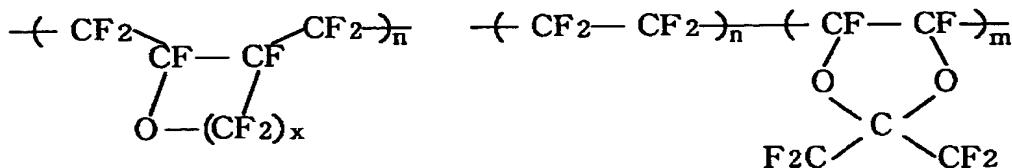
ρ_x ：それぞれのバルクでの密度

【0050】

混合する材料は屈折率の波長分散が大きい材料、もしくは低屈折率の特性を示すものであれば有機・無機物どれでもかまわない。物質は限定しないが具体的には低屈折率（ $n_d \leq 1.45$ ）の物質として、有機物では

【0051】

【化1】



【0052】

で表せる非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.28 \sim 1.38$) 等が挙げられ、無機物では MgF_2 ($n_d = 1.38$) 、 CaF_2 ($n_d = 1.44$) 等が挙げられる。

【0053】

波長分散の大きな材料 ($\nu_d \leq 25$) として特に限定はしないが、具体的なものとして TiO_2 ($n_d, \nu_d = 2.2652, 11.8$) 、 Nb_2O_5 ($n_d, \nu_d = 2.367, 14.0$) 、 ITO ($n_d, \nu_d = 1.8581, 5.53$) 、 Cr_2O_3 ($n_d, \nu_d = 2.2178, 13.4$) 、 $BaTiO_3$ ($n_d, \nu_d = 2.4362, 11.3$) 等、及びこれらを少なくとも1種類以上含む混合物が挙げられる。

【0054】

この他の発明として低屈折率材料に $n_d \leq 1.45$ 、屈折率の波長分散の大きな材料に $\nu_d \leq 25$ で大きさ粒径 $2 \sim 100 nm$ の微粒子を用いれば、 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70, \nu_d \leq 40$) の領域の光学材料を実現している。

【0055】

低屈折率の材料としては特に限定はしないが、非晶性のフッ素樹脂であることが望ましい。屈折率が低く安定であり反応性が小さい為、混合したとき計算値からのズレが少ないからである。

【0056】

波長分散の大きさ (即ちアッベ数が小さい) 材料としては特に限定はしないがチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) を用いることが望ましい。チタンとシリコンの複合金属酸化物は任意の割合で金属の比率

を調整することが可能であり、アッペ数の調整が容易である。ここではアッペ数 (ν_d) $\leq 25 : 24.5$ に調整したチタンとシリコンの複合金属酸化物の微粒子を用いた。

【0057】

チタンとシリコンの複合金属酸化物 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) の微粒子の粒子径は無視できない光の散乱を起こすものでなければ、特に制約はないが、100 nm以下であることが望ましい。

【0058】

また、例えば上記非晶性フッ素樹脂中に、上記 $Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$ 微粒子を均一に分散させる為には、 $Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$ 微粒子表面をフルオロアルキル基の様な親フッ素で修飾して用いることができる。

【0059】

フッ素樹脂とチタンとシリコンの複合金属酸化物 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) の混合する割合が 45 : 100 ~ 75 : 100 であるとき、領域 ($n_d \leq -6.67 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$) を満たす光学材料となる。

【0060】

このようにして低屈折率 ($n_d \leq 1.45$) の材料と屈折率の波長分散が大きな材料 ($\nu_d \leq 25$) とを混合することにより領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$) の光学材料を作っている。

【0061】

本実施形態では以上のようにして低屈折率高分散の光学材料を実現している。

【0062】

なお、先に挙げた 2-ethoxy-ethyl methacrylate は構造上、低密度化により ($n_d = 1.483$, $\nu_d = 32$) を実現している物質であると考えられる。本実施形態での低屈折率 ($n_d \leq 1.45$) の材料と屈折率の波長分散が大きな材料 ($\nu_d \leq 25$) の混合物を形成することにより、領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$) の光学材料とこの 2-ethoxy-ethyl methacrylate とは異なる構成であり、また、本方法に比べ、この 2-ethoxy-ethyl methacrylate は、屈折率や波長分散の度合を調整する自由度に劣る。

【0063】

この他の発明として低屈折率材料として $n_d \leq 1.40$ 、屈折率の分散の大きな材料として $v_d \leq 1.5$ で粒径 2~100 nm の微粒子を用いることにより、($n_d \leq -0.01 v_d + 1.70$, $v_d \leq 4.0$) の領域のすぐれた光学材料を実現している。

【0064】

低屈折率の材料としては特に限定はしないが非晶性のフッ素樹脂であることが望ましい。屈折率が低く安定であり、反応性が小さい為、混合した時、計算値からのズレが少ないからである。

【0065】

屈折率の分散の大きな材料としては特に限定はしないが TiO_2 の微粒子であることは望ましい。 TiO_2 微粒子は比較的入手が容易で、さらに一般的に市販されている光学用の微粒子の中で最も高い屈折率波長分散を示す部類に属する。

【0066】

TiO_2 微粒子の粒子径は無視できない光の散乱を生じさせなければ、特に制約はないが、100 nm 以下であることが望ましい。

【0067】

また、例えば、上記、非晶性フッ素樹脂中に、上記 TiO_2 微粒子を均一に分散させる為には、 TiO_2 微粒子表面をフルオロアルキル基の様な親フッ素で修飾して、用いることができる。

【0068】

フッ素樹脂と酸化チタン (TiO_2) の混合する割合が 7:100~90:100 であるとき、領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$, $v_d \leq 4.0$) を満たし、9:100~40:100 の範囲では領域 ($n_d \leq -0.01 v_d + 1.70$, $v_d \leq 4.0$) を満たす光学材料となる。

【0069】

このようにして、低屈折率 ($n_d \leq 1.40$) の材料と屈折率の波長分散が大きな材料 ($v_d \leq 1.5$) にすることにより領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$, $v_d \leq 4.0$) および領域 ($n_d \leq -0.01 v_d + 1.70$, $v_d \leq 4.0$) を満たす光学材料となる。

0) の光学材料を作ることができる。

【0070】

次に本発明の光学材料の具体的な実施例について説明する。

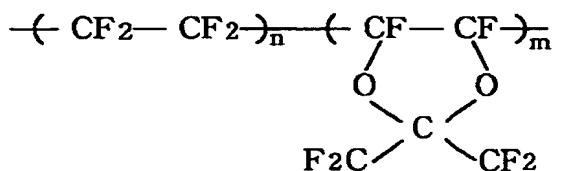
【0071】

<実施例1>

(1) の方法にて表面にフッ素の界面活性剤を修飾した屈折率と、屈折率分散を $(n_d, \nu_d) = (1.703, 24.4)$ を調整した $Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$ 微粒子と、

【0072】

【化2】



【0073】

で表せる非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29$) を非晶性フッ素樹脂の可溶溶剤であるフッ素溶剤 [分子構造 $(C_4F_9)_3N$] に重量分率 $Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 18.3 : 100, 41.1 : 100, 70.5 : 100, 88.5 : 100 の割合で混合した。非晶性フッ素樹脂の溶剤に対する割合を 4 % とした。Φ 45 × 2 t の BK7 の基材の上にデップコート法により上記溶液をコーティングした後、180 °C の炉の中で 20 分加熱し、非晶性フッ素樹脂と $Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$ の微粒子の混合した膜が得られた。

【0074】

上記混合膜の屈折率と屈折率分散は分光エプリソーター (VASE : J.A.Woollam Co., Inc 製) にて測定した。

【0075】

上記混合膜の両面反射率と透過率は分光光度計 (U4000 : 日立製作所製) にて行った。

【0076】

上記混合膜の反射率、透過率を測定し、下記式にて、
 吸収・散乱（率） = 1 - (両面反射率) - (透過率)
 により吸収・散乱（率）を求めた。

【0077】

屈折率と分散の結果を表1に示す。

【0078】

$S i_x - T i_{(1-x)} O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 18.3 : 100, 41.1 : 100 の混合物は、屈折率と屈折率分散は $(n_d, \nu_d) = (1.337, 53.9)$ 、 $(1.383, 41.0)$ となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ からはずれた領域になる。吸収・散乱（率）が 0.01 以下となり光学膜として問題ない。

【0079】

$S i_x - T i_{(1-x)} O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 70.5 : 100 の混合物の屈折率と屈折率分散は $(n_d, \nu_d) = (1.337, 53.9)$ となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ の領域が存在する。吸収・散乱（率）が 0.01 以下となり光学膜として問題ない。

【0080】

重量分率 $S i_x - T i_{(1-x)} O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 88.5 : 100 は吸収・散乱（率）が 0.04 と散乱が大きくなり、屈折率、屈折率分散を測定することはできなかった。

【0081】

(1) フッ素系界面活性剤を修飾した $S i_x - T i_{(1-x)} O_2$ 微粒子分散溶液の調整

$S i_x - T i_{(1-x)} O_2$ の微粒子 (5~20 nm) 20 g, 2, 2, 3, 3, 3 - 5 フッ化プロパノール 500 g 中に入れた溶液にフッ素系界面活性剤 N - (3 - (トリトキシシリル) プロピル) - N - プロピルパフルオロオクタンスルファンアミドを 4 g 加え、その後 1 標定の塩酸 0.21 m l に加え、25°C で 24 時間攪拌を行ない微粒子表面に修飾した。その後、フッ素溶剤 [分子構造 (C_4)

$\text{F}_9\text{C}_3\text{N}$] を 250 g 加え、90°Cで分離蒸留することにより 5-フッ化プロパンノール、加水分解により生じるイソプロパノール等を取り除き、 $\text{Si}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 微粒子を分散させたフッ素溶剤溶液を作った。

【0082】

本実施形態では以上の方で作成した光学材料を撮像光学系、投影光学系、照明系等の光学系やカメラ、顕微鏡、双眼鏡等の光学機器に用いている。

【0083】

<比較例1>

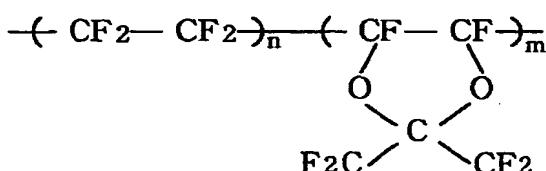
<実施例1>と異なり、屈折率、屈折率分散を $(n_d, \nu_d) = (1.636, 29.1)$ と調整した $\text{Si}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 微粒子を用い、高分散材料の屈折率分散を $\nu_d > 25$ とした。

【0084】

(1) の方法にて表面にフッ素の界面活性剤を修飾した屈折率、屈折率分散を $(n_d, \nu_d) = (1.636, 29.1)$ を調整した $\text{Si}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 微粒子を、

【0085】

【化3】



【0086】

で表せる非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29$) を非晶性フッ素樹脂の可溶溶剤であるフッ素溶剤 [分子構造 $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$] に重量分率 $\text{Si}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 17.3 : 100, 38.9 : 100, 66.7 : 100, 83.8 : 100 の割合で混合した。非晶性フッ素樹脂の溶剤に対する割合を 4% とした。Φ 49 × 2 t の BK7 の基材の上にデップコート法により上記溶液をコートィングした後、180°Cの炉の中で 20 分加熱し、非晶性フッ素樹脂と Si

$S_i_x - T_i (1-x) O_2$ の微粒子の混合した膜が得られた。

【0087】

上記混合膜の屈折率と屈折率分散は分光エリプソメーター (VASE : J.A.Woolla m.Co., Inc 製) にて測定した。

【0088】

上記混合膜の両面反射率と透過率は分光光度計 (U4000 : 日立製作所製) にて行った。

【0089】

上記混合膜の反射率、透過率を測定し、下記式にて、
 吸収・散乱 (率) = 1 - (両面反射率) - (透過率)
 により吸収・散乱 (率) を求めた。

【0090】

屈折率と分散の結果を表1に示す。

【0091】

$S_i_x - T_i (1-x) O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 83.8 : 100 の混合物は、吸収・散乱 (率) が 0.04 と散乱が大きくなり、屈折率、屈折率分散を測定することはできなかった。

【0092】

$S_i_x - T_i (1-x) O_2$: 非晶性フッ素樹脂 = 17.3 : 100, 38.9 : 100, 66.7 : 100 の混合物の屈折率と屈折率分散は (n_d , ν_d) = (1.329, 62.1)、(1.366, 48.9)、(1.403, 42.1) となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ の領域は全く存在しない。

【0093】

＜実施例2＞

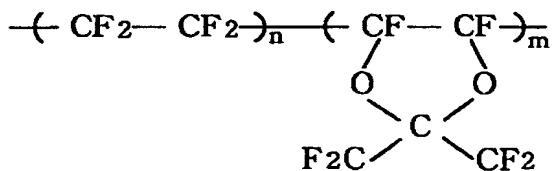
＜実施例1＞と異なり、 $S_i_x - T_i (1-x) O_2$ の微粒子を用いず、屈折率、屈折率分散 (n_d , ν_d) = (2.2652, 11.8) の $T_i O_2$ 微粒子を用いた。

【0094】

(2) の方法にて表面にフッ素の界面活性剤を修飾した TiO_2 微粒子を、

【0095】

【化4】



【0096】

とで表せる非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29$) を非晶性フッ素樹脂の可溶溶剤であるフッ素溶剤 [分子構造 $(C_4F_9)_3N$] に重量分率 TiO_2 : 非晶性フッ素樹脂 = 4.5 : 100, 9.3 : 100, 19 : 100, 39 : 100, 74 : 100, 120 : 100 の割合で混合した。非晶性フッ素樹脂の溶剤に対する割合を 4 % とした。Φ 49 × 2 t の BK 7 の基材の上にデップコート法により上記溶液をコーティングした後、180°C の炉の中で 20 分加熱し、非晶性フッ素樹脂と TiO_2 の微粒子の混合した膜が得られた。

【0097】

上記混合膜の屈折率と屈折率分散は分光エリプソメーター (VASE : J.A.Woolla m.C., Inc 製) にて測定した。

【0098】

上記混合膜の両面反射率と透過率は分光光度計 (U4000 : 日立製作所製) にて行った。

【0099】

上記混合膜の反射率、透過率を測定し、下記式にて、
 吸収・散乱 (率) = 1 - (両面反射率) - (透過率)
 により吸収・散乱 (率) を求めた。

【0100】

屈折率と分散の結果を表2に示す。

【0101】

TiO₂：非晶性フッ素樹脂=4.5:100の混合物質の屈折率と屈折率分散は(n_d , ν_d)=(1.317, 48.3)となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ からはずれた領域に存在する。吸収・散乱(率)が0.01以下となり光学膜として問題ない。

【0102】

TiO₂：非晶性フッ素樹脂=9.3:100, 19:100, 39:100, 74:100の混合物の屈折率と屈折率分散は(n_d , ν_d)=(1.343, 34.2)、(1.394, 23.8)、(1.478, 17.8)、(1.591, 14.8)となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ の領域に存在する。吸収・散乱(率)が0.01以下となり光学膜として問題ない。

【0103】

TiO₂：非晶性フッ素樹脂=120:100の混合物は吸収・散乱(率)が0.06と散乱が大きくなり、屈折率、屈折率分散を測定することはできなかった。

【0104】

<実施例1>と比べ、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ 領域を重量比(TiO₂：非晶性フッ素樹脂=)7:100~90:100範囲で取ることが可能となり、さらに $n_d \leq -0.01 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ の領域も実現される。

【0105】

(2) フッ素系界面活性剤を修飾したTiO₂微粒子分散溶液の調整

TiO₂の微粒子(5~20nm)20g、2, 2, 3, 3, 3-5フッ化プロパノール500g中に入れた溶液にフッ素系界面活性剤N-(3-(トリトキシシリル)プロピル)-N-プロピルパフルオロオクタンスルфонアミドを4g加え、その後1規定の塩酸0.21mlを加え25℃で24時間攪拌を行い、微粒子表面に修飾した。その後フッ素溶剤[分子構造(C₄F₉)₃N]を250g加え、90℃で分離蒸留することにより5-フッ化プロパノール、加水分解により生じるイソプロパノール等を取り除き、TiO₂微粒子を分散させたフッ

素溶剤溶液を作った。

【0106】

＜比較例2＞

＜実施例2＞と異なり、非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29$) のかわりに屈折率 ($n_d = 1.52$) のポリマーを用いた。

【0107】

TiO_2 微粒子とPVA ($n_d = 1.52$) を溶液(水:MeOH = 1:1)に重量分率 TiO_2 :PVA = 2~200:100の割合で混合した。PVAの溶剤に対する割合を4%とした。Φ49×2tのBK7の基材の上にデップコート法により上記溶液をコーティングした後、180℃の炉の中で20分加熱し、PVAと TiO_2 の微粒子の混合した膜が得られた。

【0108】

上記混合膜の屈折率と屈折率分散は分光エリプソメーター (VASE: J.A.Woolla m.Co., Inc製) にて測定した。

【0109】

上記混合膜の両面反射率と透過率は分光光度計 (U4000: 日立製作所製) にて行った。

【0110】

上記混合膜の反射率、透過率を測定し、下記式にて、
 吸收・散乱(率) = 1 - (両面反射率) - (透過率)
 により吸收・散乱(率)を求めた。

【0111】

屈折率と分散の結果を表3に示す。

【0112】

屈折率と屈折率分散は (n_d , ν_d) = (1.564, 33.0), (1.590, 23.9), (1.633, 18.1), (1.691, 15.2) となり、 $n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$ の領域に全て存在しない。

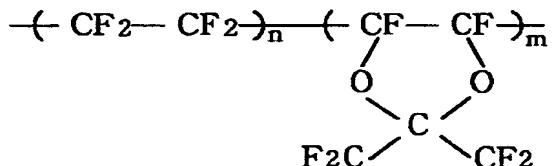
【0113】

<実施例3>

<実施例2>に記載の、

【0114】

【化5】



【0115】

で表せる非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29$) を非晶性フッ素樹脂と TiO_2 の微粒子を重量分率 TiO_2 非晶性フッ素樹脂 = 51 : 100 の割合で混合し、(n_d , ν_d) = (1.523, 16.4) に調整した光学材料を図7に示す構造にて、PSK50 : スミタ光学工業 (n_d , ν_d) = (1.5938, 60.9) と組み合わせた。格子の高さ d は $8 \mu m$ で回折効率は $400 \sim 700 nm$ 可視域の波長の光において、回折効率が 98% 以上となる。比較例3に比べ、格子の高さが $1/2$ となり、レンズの成型加工上優位となる。

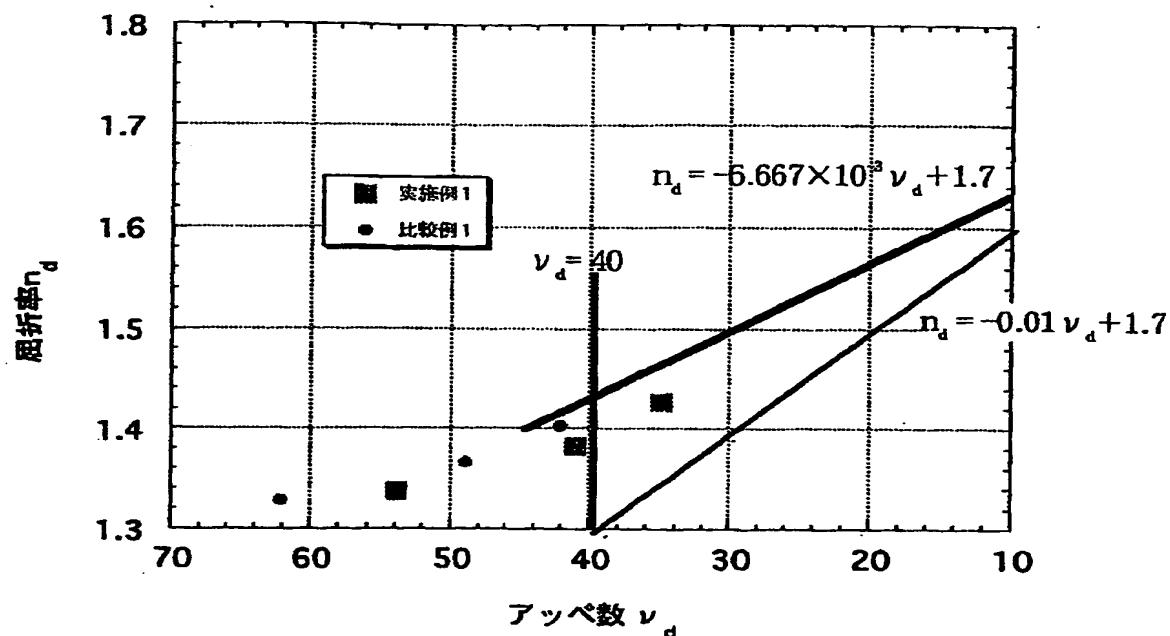
【0116】

<比較例3>

従来の材料である *p-methoxybenzyl methacrylate* : (n_d , ν_d) = 1.552, 32.5) と PSK50 : (n_d , ν_d) = (1.5938, 60.9) と組み合わせた。格子の高さ d は $15 \mu m$ で回折効率は $400 \sim 700 nm$ 可視域の波長の光において回折効率が 98% 以上となる。

【0117】

【表1】

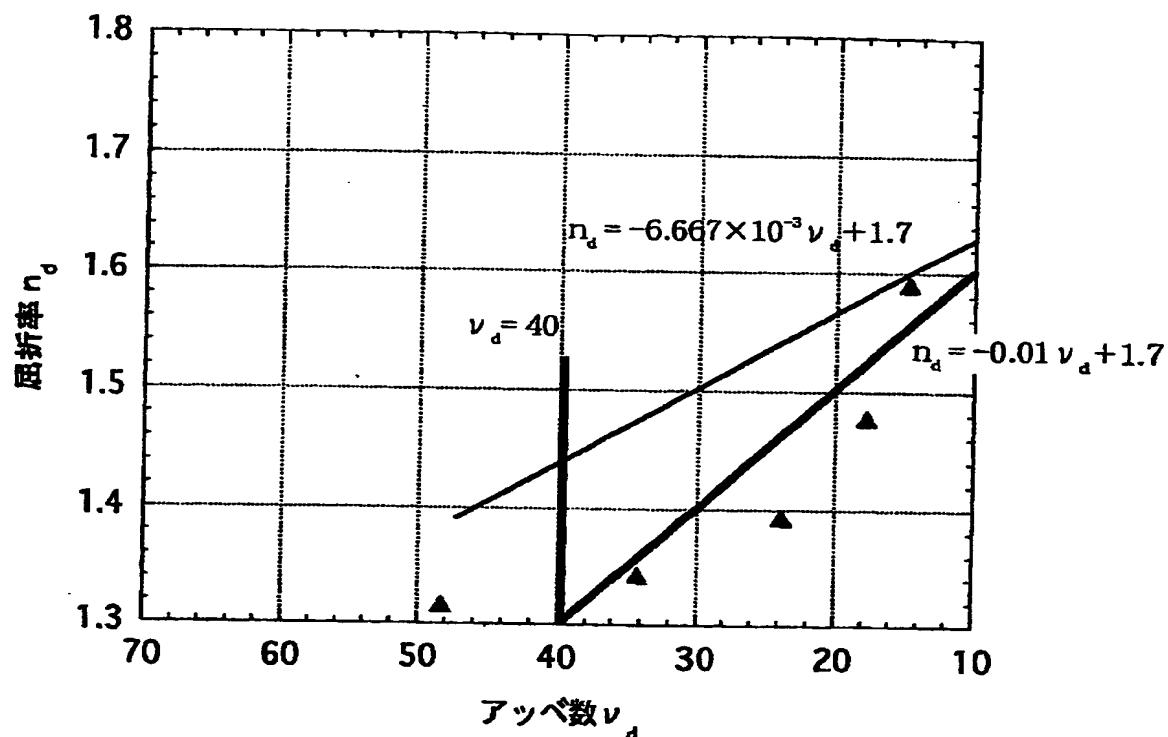


| | SiO ₂ -TiO ₂ の 屈折率、アッペ数 (n _d 、ν _d) | 重量比 (Si _x -Ti _{(1-x)0₂} -TeflonAF) | 屈折率 n _d | アッペ数 ν _d | 吸収・散乱(λ=500nm) =1-透過率-両面反射率 |
|------|---|---|-----------------------|------------------------|--------------------------------|
| 実施例1 | 1.703,24.4 | 18.3:100 | 1.337 | 53.9 | 0.005未満 |
| | | 41.1:100 | 1.383 | 41.0 | 0.005未満 |
| | | 70.5:100 | 1.427 | 34.9 | 0.005未満 |
| | | 88.5:100 | — | — | 0.04 |
| 比較例2 | 1.636,29.1 | 17.3:100 | 1.329 | 62.1 | 0.005未満 |
| | | 38.9:100 | 1.366 | 48.9 | 0.005未満 |
| | | 66.7:100 | 1.403 | 42.1 | 0.005未満 |
| | | 838:100 | — | — | 0.04 |

表1 実施例1、比較例2の結果

【0118】

【表2】

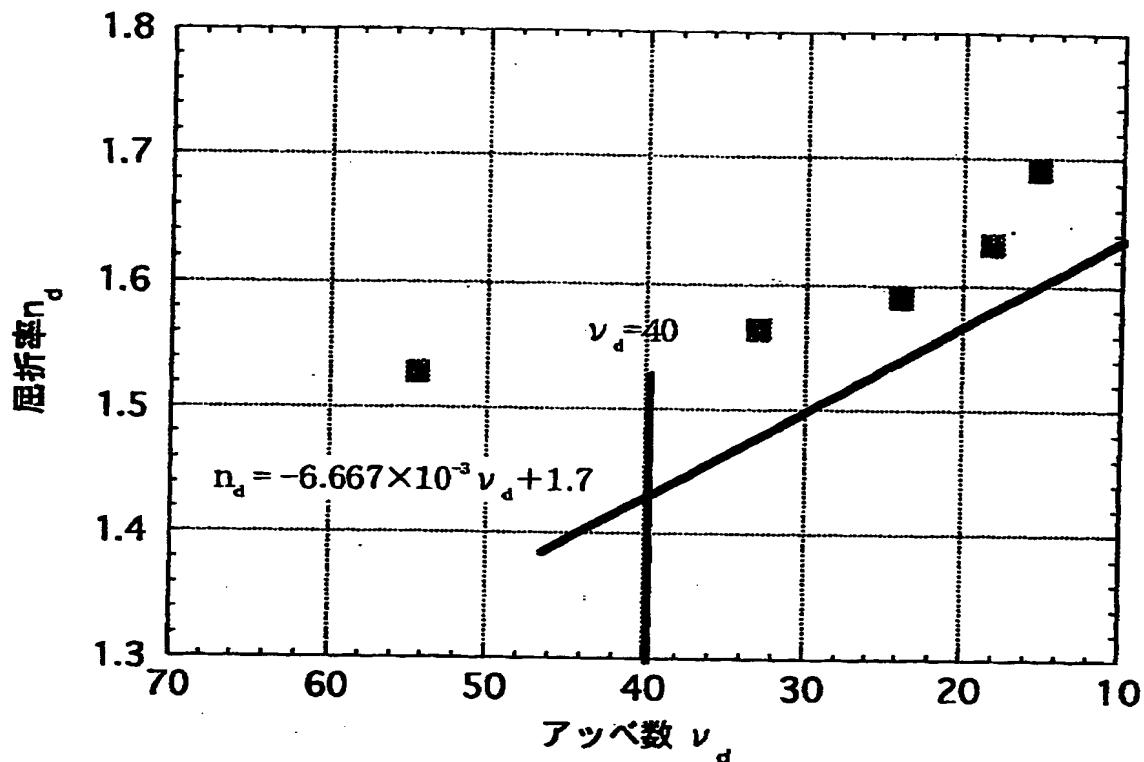


| | 重量比 (TiO_2 :Teflon AF) | 屈折率 n_d | アッベ数 ν_d | 吸収・散乱($\lambda = 500nm$) =1-透過率-両面反射率 |
|------|---------------------------------|--------------|-----------------|--|
| 実施例2 | 4.5:100 | 1.317 | 48.3 | 0.005未満 |
| | 9.3:100 | 1.343 | 34.2 | 0.005未満 |
| | 19:100 | 1.394 | 23.8 | 0.005未満 |
| | 39:100 | 1.478 | 17.8 | 0.005未満 |
| | 74:100 | 1.591 | 14.8 | 0.007 |
| | 120:100 | — | — | 0.06 |

表2 実施例2の結果

【0119】

【表3】



| 重量比 (TiO_2 :ポリマー) | 屈折率 n_d | アッベ数 ν_d | 吸収・散乱($\lambda = 500\text{nm}$) =1-透過率-両面反射率 |
|--------------------------------|--------------|-----------------|---|
| 14.8:100 | 1.564 | 33.0 | 0.005未満 |
| 29.6:100 | 1.590 | 23.9 | 0.005未満 |
| 59.3:100 | 1.633 | 18.1 | 0.005未満 |
| 103.7:100 | 1.691 | 15.2 | 0.007 |

表3 比較例2

ポリマー($nd=1.52$)と TiO_2 微粒子の混合結果

【0120】

【発明の効果】

本発明によれば、領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$, $\nu_d \leq 40$)

0) または ($n_d \leq -0.01 n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) を満足した屈折光学系、積層光学素子の高性能化に欠かすことの出来ない光学材料及びそれを用いた光学系を達成することができる。

【0121】

特に本発明によれば上記の様に低屈折率材料 ($n_d \leq 1.45$) と屈折率の波長分散が大きな材料 ($n_d \leq 2.5$) を混合することにより、低屈折率高分散の領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) を満足した光学材料を実現することができる。

【0122】

その際、屈折率の波長分散性の大きな材料としてチタン/シリコンの複合金属酸化物 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$) ($n_d = 2.4.4$) の微粒子 (2~100nm) を用い、低屈折率材料として非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29 \sim 1.38$) を用い、重量比 ($Si_x - Ti_{(1-x)}O_2$:フッ素樹脂) 45:100~75:100で混合するとより領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) を満たす、光学材料となる。

【0123】

さらには、低屈折率材料 ($n_d \leq 1.40$) と屈折率の波長分散が大きな材料 ($n_d \leq 1.5$) の微粒子を混合することにより低屈折率高分散の領域 ($n_d \leq -0.01 n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) を実現することができる。

【0124】

その際、屈折率の波長分散性の大きな材料として TiO_2 (n_d , $n_d = 2.2652, 1.1.8$) の微粒子 (2~100nm) を用い、低屈折率材料として非晶性フッ素樹脂 ($n_d = 1.29 \sim 1.38$) を用い、重量比 (TiO_2 :フッ素樹脂) 7:100~90:100で混合するとより低屈折率高分散となる。

【0125】

このことにより、領域 ($n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) 及び領域 ($n_d \leq -0.01 n_d + 1.70$, $n_d \leq 40$) の光学材料を供給することができ、屈折光学系、積層光学素子等の光学系の高性能化を容易にすることが可能としている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 光学材料の屈折率と分散との関係を示す説明図

【図2】 物質の充填率の構造の説明図

【図3】 物質の充填率を変えたときの屈折率と分散との関係を示す説明図

【図4】 低屈折率材料への高分散材料を分散させる説明図

【図5】 低屈折率材料と高分散材料を混合したときの屈折率と分散との関係を示す説明図

【図6】 物質の混合の説明図

【図7】 回折光学素子の要部断面図

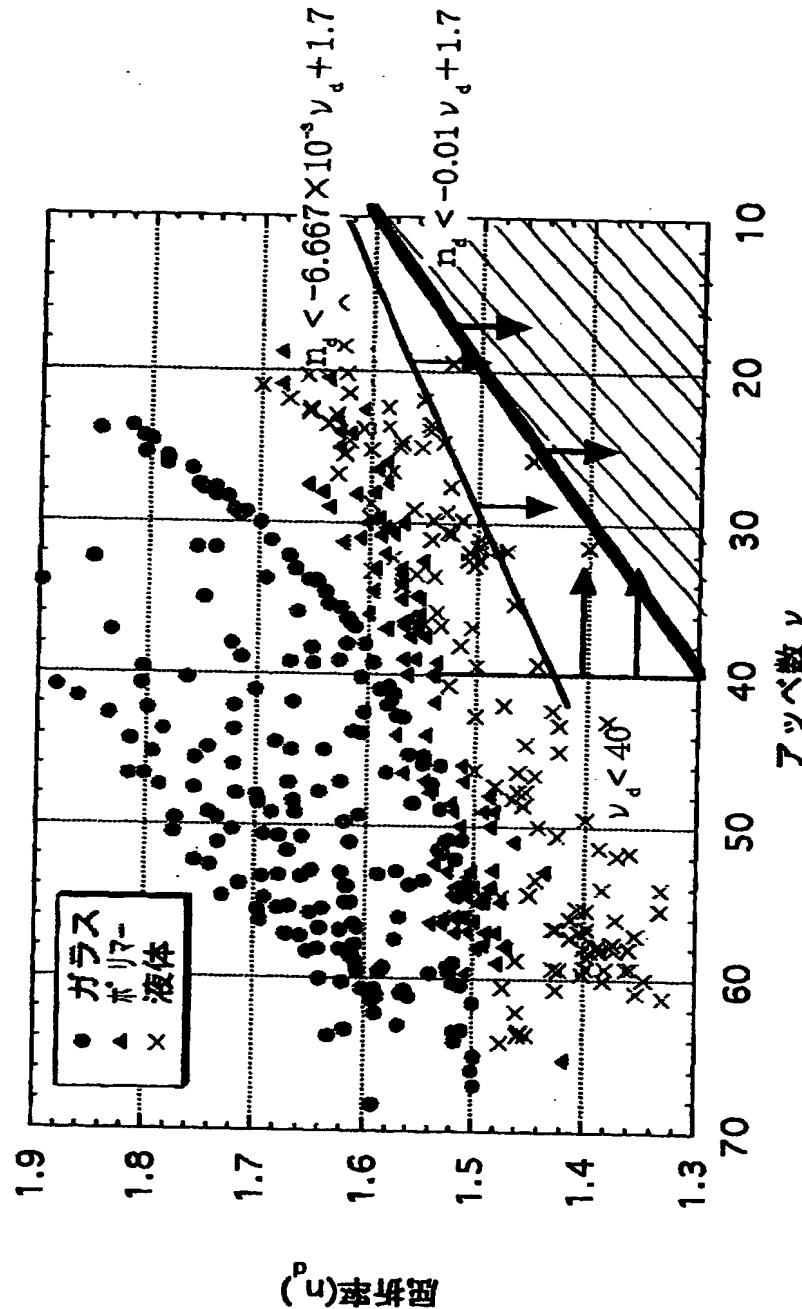
【符号の説明】

- 1 光学材料
- 2 高分散材料
- 3 低屈折率材料

【書類名】

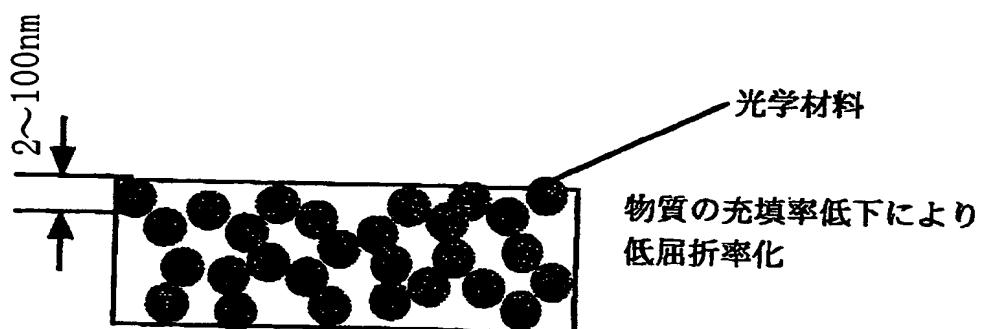
図面

【図1】



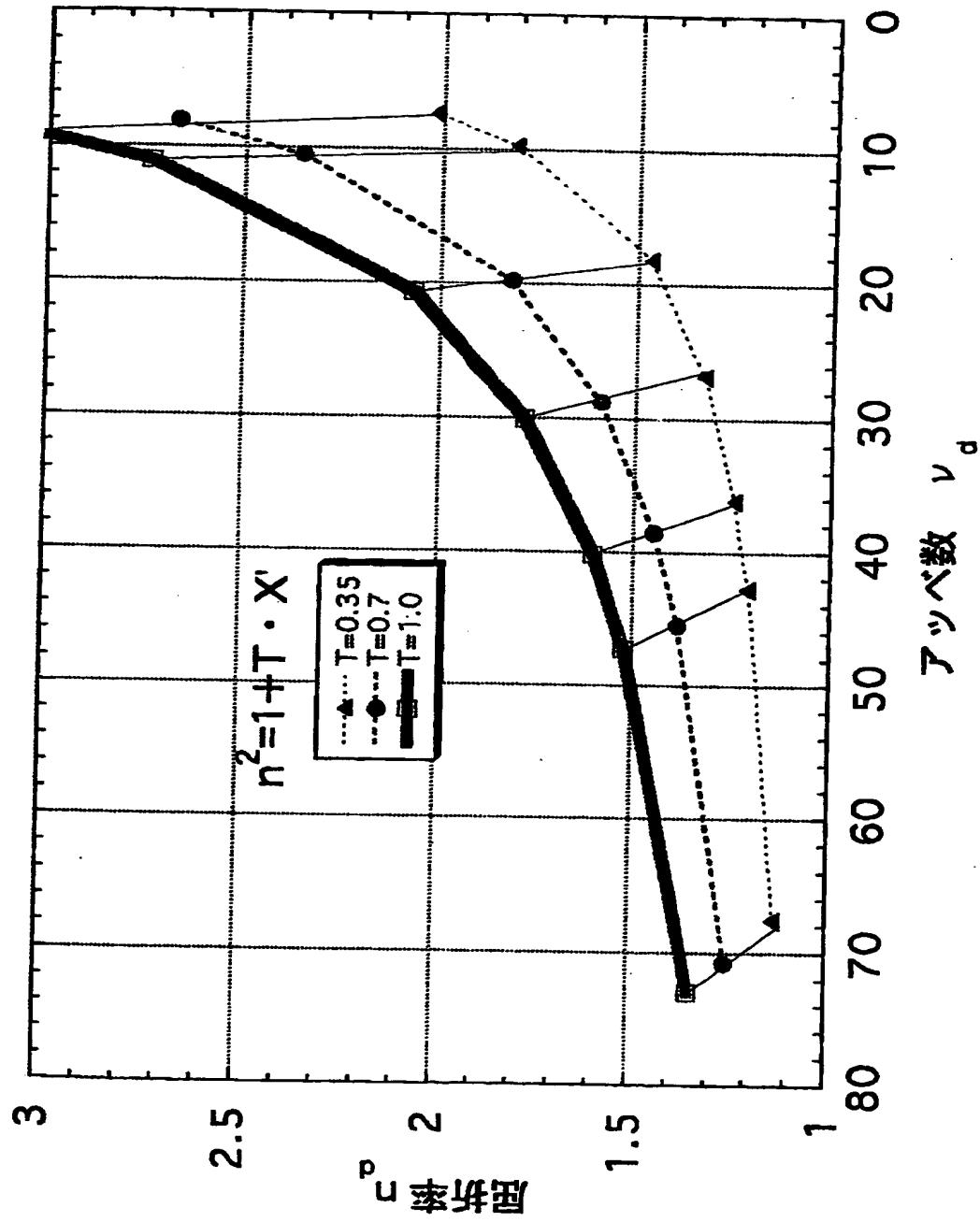
光学ガラス、ボリマーの屈折率、アッベ数分布

【図2】



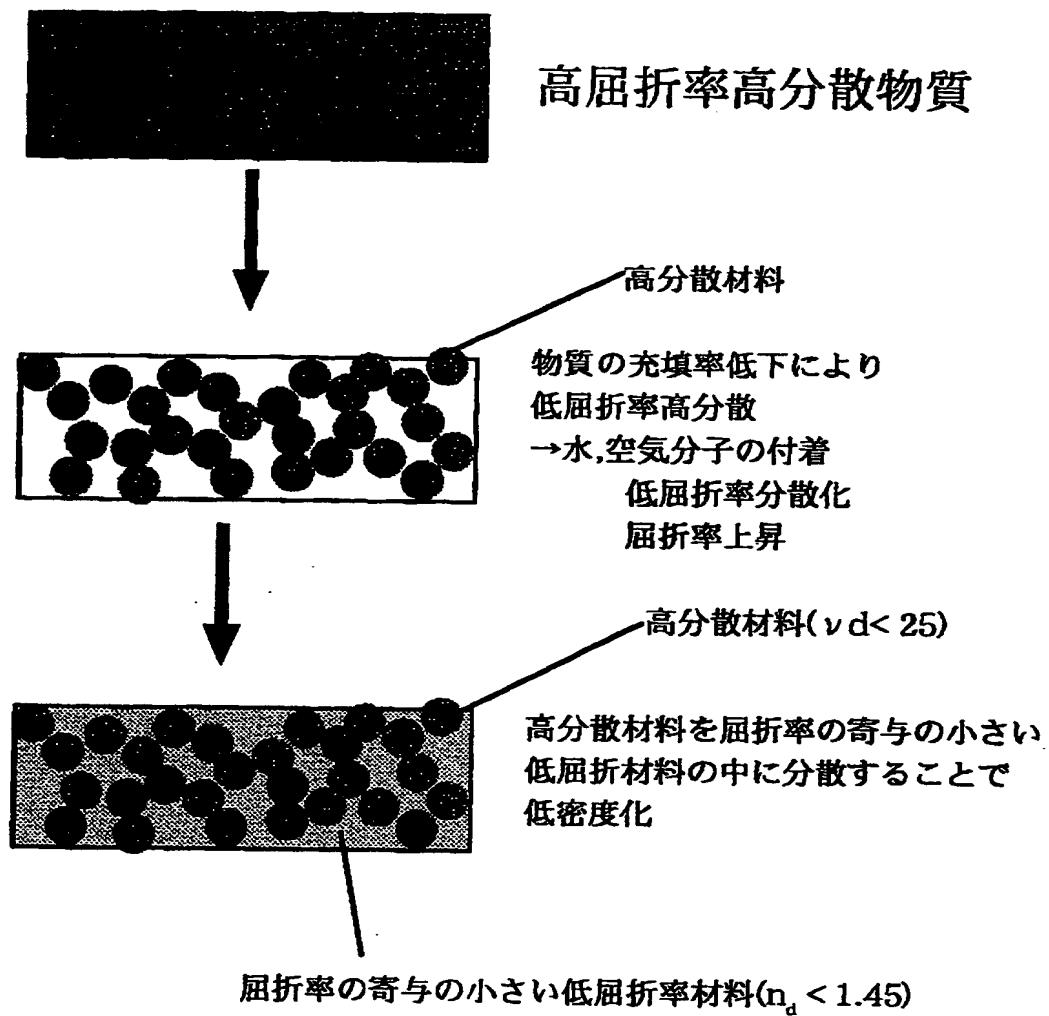
物質の充填率を減らした構造

【図3】



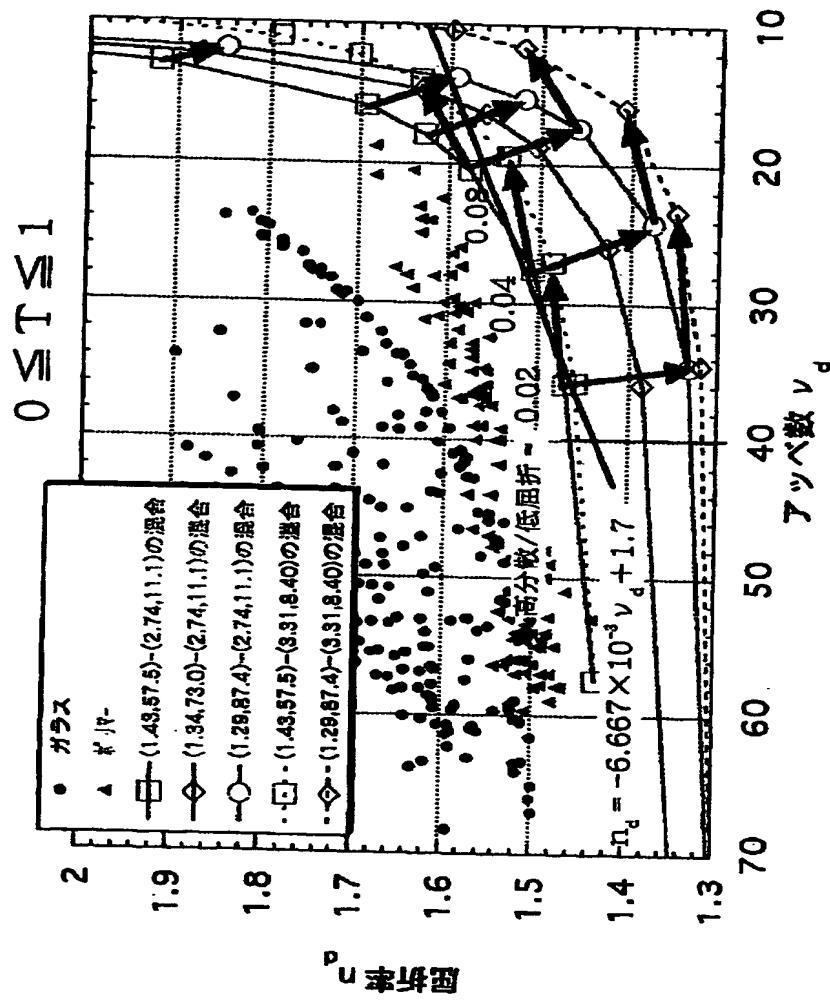
充填率をえた時の屈折率、屈折率分散の変化

【図4】



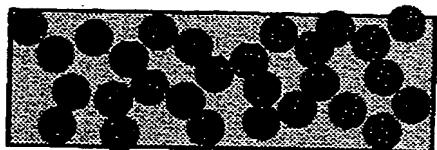
【図5】

$$n^2 = 1 + T\chi_0 + (1 - T)\chi_1$$

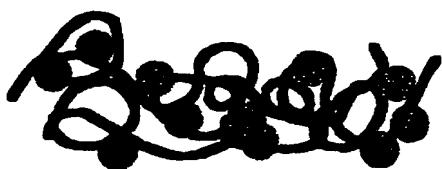


低屈折材料と高分散材料を混合した場合の屈折率、アッベ数変化

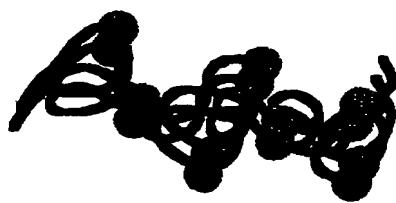
【図6】



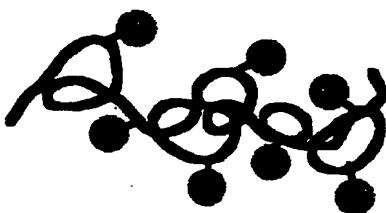
①通常の混合



②ゲスト-ホスト型の混合



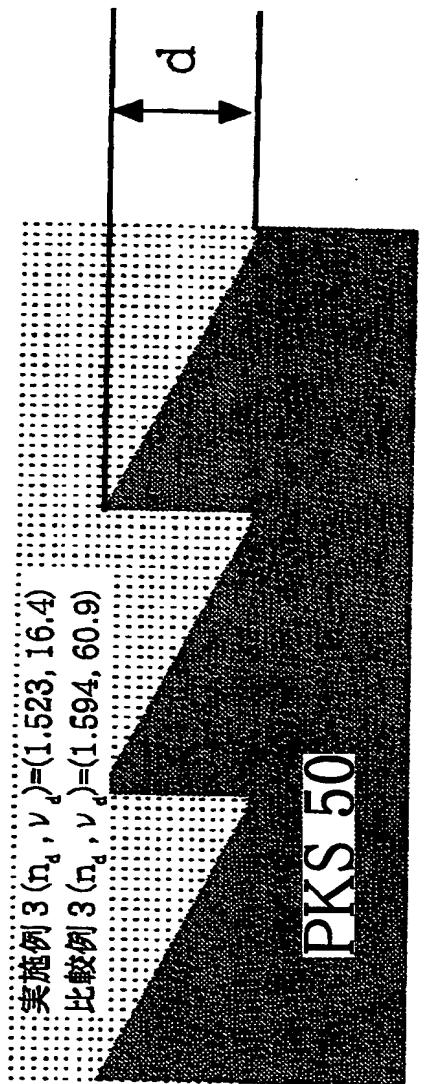
③主鎖型の混合



④側鎖型の混合

混合の形態

【図7】



回折光学素子

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低屈折率材料と屈折率の波長分散が大きな材料を混合することにより低屈折率で高分散の光学材料及びそれを用いた光学系を得ること。

【解決手段】 d線の屈折率が1.45以下の第1材料と可視域での波長分散を示すアッベ数が25以下の第2材料を含む複数材料の混合物であってd線の屈折率(n_d)と可視域での波長分散を示すアッベ数(v_d)の関係が、

$$n_d \leq -6.667 \times 10^{-3} v_d + 1.70$$

になること。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社